



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102010901894884
Data Deposito	30/11/2010
Data Pubblicazione	30/05/2012

Classifiche IPC

Titolo

ELEMENTO PER L'APPLICAZIONE DI PRINCIPI ATTIVI AD UN FILATO, RELATIVI IMPIEGHI E PRODOTTI.
--

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Elemento per l'applicazione di principi attivi ad un filato, relativi impieghi e prodotti"

Di: ZANOLO S.p.A., nazionalità italiana, via per Greggio snc - 13031 Arborio (Vercelli); Successori Reda S.p.A., nazionalità italiana, via Robiolio, 25 - 13825 Valle Mosso (Biella)

Inventori designati: Alberto TONANI, Andrea NOVELLO, Ercole BOTTO POALA

Depositata il: 30 novembre 2010

* * *

TESTO DELLA DESCRIZIONE

CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente descrizione concerne elementi per l'applicazione di principi attivi ad un filato per la produzione di articoli tessili caricati con tali principi attivi ed i relativi impieghi.

SFONDO TECNOLOGICO

Ad oggi articoli tessili caricati con un principio attivo sono generalmente realizzati ponendo a contatto l'articolo tessile con una soluzione comprendente un veicolo ed il principio attivo, ovvero mediante impregnazione/rivestimento dell'articolo tessile con tale soluzione.

Questo procedimento presenta, tuttavia, problematiche tecnologiche di rilievo, relativamente ad esempio alla capacità di assorbimento della soluzione e di adesione nel tempo della stessa sull'articolo tessile, e risulta economicamente svantaggioso.

SOMMARIO DELL' INVENZIONE

Scopo della presente descrizione è la messa a punto di formulazioni per la realizzazione di elementi per l'applicazione di un principio attivo ad un filato per la realizzazione di articoli tessili caricati con un principio attivo. In particolare, tali formulazioni devono permettere una facile applicazione delle stesse su un filato ed al contempo proteggere il principio attivo in esse contenuto durante la fase di produzione di un articolo tessile e durante l'uso dell'articolo tessile così realizzato da parte di un utilizzatore, permettendo al contempo il rilascio nel tempo del principio attivo.

In accordo con la presente invenzione, il suddetto scopo è ottenuto grazie alla soluzione specificatamente richiamata nelle rivendicazioni allegate, che costituiscono parte integrale della presente descrizione.

Una forma di attuazione della presente descrizione concerne un elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato, dove tale elemento comprende almeno un solido amorfo avente forma solida a temperatura ambiente ed una temperatura di fusione compresa nell'intervallo 30 e 100 °C, il principio attivo essendo disperso all'interno del solido amorfo.

Una diversa forma di attuazione della presente descrizione concerne un procedimento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato che prevede:

a) provvedere almeno un elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato, dove tale elemento comprende almeno un solido amorfo;

b) porre a contatto il filato con almeno una superficie dell'almeno un elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato provocando il

caricamento del filato con l'almeno un solido amorfo a seguito dell'erosione dell'almeno un solido amorfo, in cui l'almeno uno solido amorfo comprende l'almeno un principio attivo,

ottenendo al termine del procedimento un filato caricato con l'almeno un principio attivo.

Oggetto della presente descrizione sono, inoltre, il filato caricato con il principio attivo ottenuto al termine del procedimento di applicazione del principio attivo sopra richiamato ed il corrispondente articolo tessile realizzato a partire dal filato caricato con il principio attivo.

BREVE DESCRIZIONE DELLE FIGURE

L'invenzione verrà ora descritta in modo dettagliato, a titolo di esempio non limitativo, con riferimento alle figure allegate, in cui:

- **Figura 1:** Vista prospettica (A) ed in pianta (B) di un disco di paraffinatura.

- **Figura 2:** Schema di un apparecchio paraffinatore con tenditore.

- **Figura 3:** Schema di un apparecchio paraffinatore con tenditore e stribbia.

- **Figura 4:** Schema illustrativo della dispersione di un principio attivo all'interno di un solido amorfo.

- **Figura 5:** Struttura chimica della Vitamina E

- **Figura 6:** Schema di reazione di risonanza di stabilizzazione di α -tocoferolo.

- **Figura 7:** Spettro di assorbimento UV di tocoferolo e tocotrienolo (1: α -Tocoferolo; 2: α -Tocotrienolo; 3: β -Tocoferolo; 4: γ -Tocoferolo; 5: γ -Tocotrienolo; 6: δ -Tocoferolo; 7: δ -Tocotrienolo).

- **Figura 8:** Spettro di assorbimento UV di α -

tocoferolo acetato.

- **Figura 9:** Spettro FTIR di α -tocoferolo acetato disperso in un solido amorfo.

- **Figura 10:** Cromatogramma di DL- α -tocoferilacetato disperso in un solido amorfo.

- **Figura 11:** Spettro di assorbimento UV di DL- α -tocoferilacetato disperso in un solido amorfo.

- **Figura 12:** Spettro di assorbimento UV di DL- α -tocoferil disperso in un solido amorfo.

- **Figura 13:** Sovrapposizione degli spettri di assorbimento UV di DL- α -tocoferilacetato e DL- α -tocoferil dispersi in un solido amorfo.

- **Figura 14:** Cromatogramma e spettro di assorbimento UV di DL- α -tocoferilacetato rilasciato da un cosmetotessile caricato con DL- α -tocoferilacetato a seguito di lavaggi.

- **Figura 15:** Cromatogramma e spettro di assorbimento UV di DL- α -tocoferilacetato rilasciato da un cosmetotessile caricato con DL- α -tocoferilacetato a seguito di esposizione a soluzioni mimanti sudore acido e/o alcalino.

DESCRIZIONE DI FORME DI ATTUAZIONE PREFERITE

L'invenzione verrà ora descritta in modo dettagliato, a titolo di esempio non limitativo, con riferimento a elementi per l'applicazione di principi attivi di tipo cosmetico ad un filato, dove tali elementi sono a base di almeno un solido amorfo all'interno del quale è disperso l'almeno un principio attivo di tipo cosmetico per il rilascio del principio attivo caricato sul filato, quando tale filato sia stato lavorato per la realizzazione di un articolo tessile e quando tale articolo tessile sia

indossato da un utilizzatore.

E' evidente che l'ambito di questa descrizione non è in alcun modo limitato a principi attivi di tipo cosmetico, dal momento che gli elementi per l'applicazione di principi attivi ad un filato qui descritti possono essere utilizzati in relazione a qualunque tipo principio attivo avente anche proprietà farmacologiche.

Inoltre, mentre i dati sperimentali forniti nel seguito fanno riferimento ad elementi per l'applicazione di principi attivi di tipo lipofilo ad un filato, l'ambito della presente descrizione non è in alcun modo limitato a questo specifico tipo di principio attivo, in quanto gli elementi per l'applicazione di principi attivi ad un filato qui descritti dimostrano un eccellente grado di compatibilità con altri tipi di principi attivi, quali ad esempio principi attivi idrofili.

Nella seguente descrizione, sono presentati numerosi dettagli specifici per fornire una comprensione completa delle forme di realizzazione. Le forme di realizzazione possono essere attuate in pratica senza uno o più dei dettagli specifici, o con altri procedimenti, componenti, materiali, ecc. In altri casi, strutture, materiali od operazioni ben noti non sono mostrati o descritti in dettaglio per evitare di oscurare certi aspetti delle forme di realizzazione.

In tutta la presente specificazione, il riferimento ad "una forma di realizzazione" o "forma di realizzazione" significa che una particolare configurazione, struttura, o caratteristica descritta in connessione con la forma di realizzazione è inclusa in almeno una forma di realizzazione. Quindi, la comparsa delle frasi "in una forma di realizzazione" o "in una certa forma di

realizzazione" in vari siti nell'intera presente specificazione non fa necessariamente riferimento alla stessa forma di realizzazione. Inoltre, le particolari configurazioni, strutture, o caratteristiche possono essere combinate in qualsiasi modo adatto in una o più forme di realizzazione.

Le intestazioni qui presentate servono semplicemente per convenienza e non interpretano lo scopo o il significato delle forme di realizzazione.

Una forma di realizzazione della presente descrizione concerne un elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato, dove tale elemento è a base di/comprende almeno un solido amorfo; l'almeno un solido amorfo dovendo essere in forma solida a temperatura ambiente ed avere una temperatura di fusione compresa nell'intervallo da 30 a 100 °C, preferibilmente tra 44°C e 85°C.

Il filato così caricato con l'almeno un principio attivo potrà successivamente essere lavorato per la realizzazione di un articolo tessile caricato con il principio attivo rilasciabile nel tempo, quando tale articolo tessile sia indossato da un utilizzatore.

La specifica formulazione dell'elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato oggetto della presente descrizione permette di garantire la stabilità dei principi attivi in esso contenuti ed una facile applicazione degli stessi su un substrato di tipo tessile che possa agire come veicolo del principio attivo, sia esso cosmetico o farmaceutico.

L'elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato oggetto della presente descrizione può essere vantaggiosamente utilizzato nell'ambito del noto

procedimento di paraffinatura di un filato.

Il filato - sottoposto ad un procedimento di paraffinatura utilizzando l'elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato oggetto della presente descrizione - può successivamente essere tessuto, così da ottenere al termine del procedimento un articolo tessile caricato con il principio attivo.

Il procedimento di paraffinatura è un'operazione compiuta sui filati preferibilmente destinati alla maglieria, allo scopo di rendere i filati più scorrevoli e quindi più idonei a sopportare le sollecitazioni delle macchine e dei telai per maglieria.

Il procedimento di paraffinatura può essere realizzato contemporaneamente all'incannatura, su macchine binatrici, su macchine roccatrici ed anche su ritorcitori a doppia torsione tramite dispositivi paraffinatori su cui il filato, durante la sua corsa, è obbligato a passare.

I dispositivi paraffinatori comprendono essenzialmente un elemento di paraffinatura generalmente sotto forma di disco/cilindro di paraffina del tipo illustrato schematicamente in figura 1A e B. Durante il contatto tra il disco di paraffina e il filato, quest'ultimo raccoglie numerose micro-scaglie di paraffina che permettono al filato di ottenere una mano molto morbida e un basso attrito nei passaggi di lavorazione successivi.

Dispositivi paraffinatori noti nell'arte sono, ad esempio, dispositivi paraffinatori con tenditore (illustrato in figura 2) e dispositivi paraffinatori con tenditore e stribbia (illustrato in figura 3).

Nel dispositivo paraffinatore con tenditore illustrato in figura 2, un supporto S, fisso ad una

macchina di incannatura (non illustrata) porta un tendifilo a molla TF e due dischi di paraffina solida P1 e P2. Il tendifilo è regolato a vite ed i due dischi di paraffina P1 e P2 sono leggermente premuti l'uno verso l'altro per mezzo di un peso Q portato da una leva. Un filato F, proveniente dall'alimentazione, passa nel tendifilo TF e si paraffina scorrendo tra i due dischi di paraffina P1 e P2.

Nel dispositivo paraffinatore con tenditore e stribbia illustrato in figura 3, un filato F passa in un occhiello di guida L, scorre tra due dischi di paraffina P1 e P2 (dei quali il superiore P1 è premuto contro l'inferiore P2 da una molla regolata da una vite V) e teso da un tendifilo TF, passa tra le lamine di una stribbia C e si dirige alla sua incannatura (non illustrata).

L'elemento per l'applicazione di principi attivi ad un filato oggetto della presente descrizione può essere vantaggiosamente realizzato in forma di disco o cilindro (opzionalmente cavo) e montato su dispositivi paraffinatori noti nel settore, dove le dimensioni quali ad esempio altezza e diametro di tale elemento sono determinate dalla sede di alloggiamento di tale elemento nel dispositivo di paraffinatura stesso. L'elemento per l'applicazione di principi attivi ad un filato oggetto della presente descrizione può essere realizzato in qualunque altra forma (ad esempio di parallelepipedo) suscettibile di essere montata su dispositivi paraffinatori.

Una forma di attuazione della presente descrizione concerne un procedimento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato, in cui il procedimento comprende:

a) provvedere almeno un elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato oggetto della presente descrizione;

b) porre a contatto il filato con almeno una superficie dell'almeno un elemento provocando un'erosione dell'almeno un solido amorfo costituente l'almeno un elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato con conseguente caricamento del filato con l'almeno un solido amorfo comprendente l'almeno un principio attivo,

ottenendo al termine del procedimento un filato caricato con l'almeno un principio attivo.

Tale procedimento prevede, in particolare, lo scorrimento del filato su una superficie dell'almeno un elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato, con conseguente caricamento della superficie del filato con macroaggregati di molecole del solido amorfo.

Tale procedimento è inoltre vantaggiosamente realizzabile con l'ausilio di un dispositivo paraffinatore, quale ad esempio uno tra quelli descritti precedentemente, comprendente almeno un elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato oggetto della presente descrizione.

Nella realizzazione delle formulazioni che costituiscono gli elementi per l'applicazione di principi attivi ad un filato oggetto della presente descrizione sono stati considerati vantaggiosamente utilizzabili sostanze che rientrano nella classe dei "solidi amorfi".

I solidi amorfi sono caratterizzati, infatti, da una ridotta forza di legame fra le molecole costituenti tali solidi a cui corrisponde una buona erodibilità ed una buona

capacità di scorrimento delle molecole l'una sull'altra. Tale caratteristica dei solidi amorfi permette quindi di ottenere una buona scivolosità del filato caricato con aggregati di molecole costituenti i solidi amorfi, ad esempio presenti sul filato sotto forma di micro-scaglie.

I solidi amorfi sono, inoltre, ottimi veicolanti e/o protettivi del/i principio/i attivo/i, in quanto permettono di ottenere un'occlusione del/i principio/i attivo/i all'interno della propria matrice solida.

I presenti inventori hanno, infatti, osservato che i solidi amorfi, preferibilmente solidi amorfi di origine organica, presentano caratteristiche chimiche e chimico-fisiche importanti per l'accoglimento all'interno della propria struttura del/i principio/i attivo/i, quali ad esempio la pressione di vapore, la polarità, la resistenza ai lavaggi (intesa quale insolubilità in un ambiente acquoso), la resistenza ad ambienti aggressivi aventi sia un pH acido sia un pH basico.

I solidi amorfi saranno scelti in funzione del principio attivo che si vuole applicare sul filato e dalla desiderata resistenza ai lavaggi dell'articolo tessile realizzato impiegando tale filato.

Di particolare importanza è la polarità del solido amorfo, in quanto essa permetterà la dissoluzione o meno del principio attivo in esso contenuto; sono particolarmente preferiti solidi amorfi apolari, come cere, idrocarburi, alcoli e acidi grassi di origine sintetica e naturale.

Per cera vegetale si intende un estere non glicerico di alcoli o acidi grassi saturi con catena da 14 a 35 atomi di carbonio o loro miscele.

Per cera di origine petrolchimica si intende un

alchile lineare o ramificato avente un numero di atomi di carbonio compreso tra 20 e 50 o loro miscele.

Per alcol si intende un mono- o (poli-idrossi)alchile lineare o ramificato avente un numero di atomi di carbonio compreso tra 12 e 24 o loro miscele.

Per acido grasso si intende un acido grasso con catena lineare o ramificata, satura, avente un numero di atomi di carbonio compreso tra 12 e 24 o loro miscele.

Nell'ambito della presente invenzione si prediligono solidi amorfi con valori di Log Pow maggiori di 3,5 e minori di 7 e punti di fusione compresi tra 30°C e 100°C.

Il Log Pow è la grandezza utilizzata per definire il grado di lipofilia e/o idrofilia di una determinata sostanza; più precisamente, per (Log Pow) s'intende il coefficiente di ripartizione della sostanza in ottanolo/acqua, cioè il rapporto tra la concentrazione della sostanza in grado di sciogliersi in n-ottanolo e la concentrazione della sostanza in grado di sciogliersi in acqua. Questo valore è, di solito tabulato in bibliografia, ma è possibile determinarlo anche tramite metodi analitici standardizzati (OECD Test Guideline 107).

Solidi amorfi preferibilmente utilizzabili nell'ambito della presente invenzione sono: cere di origine vegetale quali, ad esempio, cera di riso, cera candelilla, cera carnauba, cera di grano, cera di mandorle, cera di olivo, cera d'api; cere di origine petrolchimica quali, ad esempio, cera di paraffina e cera microcristallina; cere di origine sintetica quali, ad esempio, cera di polietilene, alcol cetilico, alcol stearilico, alcol cetearilico, alcol laurilico, alcol miristilico, alcol lanolinico, acido stearico, acido arachico, acido behenico, acido lignocericico, acido cerotico, acido montanico, acido

melissico, acido laceroico, sorbitan stearato, sorbitan oleato, sorbitan palmitato, gliceril stearato, polietilenglicole stearato.

Nel caso in cui l' almeno un solido amorfo sia selezionato fra alcol cetilico, alcol stearilico, alcol cetearilico, alcol laurilico, alcol miristilico, alcol lanolinico, acido stearico, acido arachico, acido behenico, acido lignocerico, acido cerotico, acido montanico, acido melissico, acido laceroico, tali alcoli e/o acidi possono essere vantaggiosamente etossilati o propossilati ed opzionalmente funzionalizzati con catene poliglucosidiche.

I solidi amorfi sono caratterizzati da una disposizione disordinata delle molecole costituenti, da isotropia e da un intervallo di temperature di fusione, quest'ultimo determinato dalla progressiva diminuzione delle forze intermolecolari all'aumentare della temperatura, causando così il rammollimento del solido fino a fusione dello stesso con successiva trasformazione in liquido.

I solidi amorfi sono equivalenti quindi da un punto di vista dell'ordine termodinamico delle molecole a un liquido viscoso, ma non lo sono da un punto di vista reologico; infatti, a temperature inferiori rispetto al loro punto di fusione, essi possono essere definiti solidi, cioè una porzione di materia che si trova in uno stato condensato caratterizzato da una forma e da un volume definiti e quindi in grado di opporre resistenza alla deformazione e a variazioni di volume.

Grazie a queste caratteristiche l'applicazione su un filato tramite un dispositivo di paraffinatura di un solido amorfo comprendente all'interno della propria struttura/matrice uno o più principi attivi permette di

ottenere, come illustrato schematicamente in figura 4, un mezzo protettore ed immobilizzante dei medesimi. Si evita così che i gas, quale ad esempio l'ossigeno, possano penetrare ed ossidare ad esempio principi attivi reattivi e/o instabili.

In una forma di attuazione preferita, la composizione di un elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato comprende un solido amorfo, preferibilmente liposolubile, avente una temperatura di fusione compresa nell'intervallo 30 e 100°C ed almeno un principio attivo di tipo cosmetico o farmaceutico, ed almeno uno fra:

- un emulsionante;
- un antiossidante;
- un fotostabilizzante;
- un antimicrobico o batteriostatico.

Per emulsionante si intendono quelle molecole in grado di stabilizzare all'interno di sostanze apolari anche principi attivi di origine polare; quindi gli emulsionanti preferiti sono stati scelti in base al loro rapporto di idrofilia/lipofilia, in quanto devono essere in grado di realizzare emulsioni olio in acqua.

Il parametro per la scelta dell'emulsionante più idoneo è l'HLB (Hydrophilic-lipophilic balance). L'HLB rappresenta l'equilibrio idrofilo-lipofilo di un tensioattivo. Esso è determinato calcolando i valori per le diverse regioni della molecola, come descritto da Griffin nel 1949.

Specificamente i valori di HLB di una sostanza si calcolano sulla base della seguente equazione (Eq. 1):

$$HLB = 20 * MH / M \quad (\text{Eq. 1})$$

dove MH è la massa molecolare della porzione idrofila della molecola, e M è la massa molecolare della molecola intera, dando un risultato su una scala arbitraria da 0 a 20. Ad un valore di HLB pari a 0 corrisponde una molecola completamente lipofila, e ad un valore di 20 corrisponde una molecola composta completamente di componenti idrofili. L'HLB richiesto per gli emulsionanti utilizzabili nell'ambito della presente invenzione è compreso tra 8 a 17, preferibilmente tra 10 e 15.

Per antiossidante si intendono quelle molecole in grado di stabilizzare all'interno dei formulati i principi attivi proteggendoli dai processi ossidativi; antiossidanti preferiti sono di origine naturale e sintetica quali la vitamina E, l'acido citrico, il butilidrossitoluolo (BHT) o il butilidrossianisolo (BHA).

Per fotostabilizzanti UV si intendono quelle molecole in grado di stabilizzare all'interno dei formulati i principi attivi proteggendoli dai processi fotocatalitici causati dalla luce ed in particolare dai raggi ultravioletti; fotostabilizzanti UV preferiti possono essere di origine organica ed inorganica quali i derivati del benzofenone o gli ossidi di titanio e zinco.

Per antimicrobico si intendono quelle molecole in grado di stabilizzare all'interno dei formulati i principi attivi proteggendoli dai processi degradativi causati da batteri, muffe etc. Gli antimicrobici o i batteriostatici preferiti possono essere di origine vegetale quali gli oli essenziali di salvia, timo, rosmarino, lavanda, malaleuca o sintetica come i derivati del fenossietanolo o i parabeni.

Nel seguito verrà fornita la descrizione di un esempio di caricamento di vitamina E, quale un principio attivo, ad

un filato di cotone utilizzando un elemento per l'applicazione di principi attivi ad un filato come qui descritto. Il ricorso in tale esempio ad un filato di cotone non deve essere inteso come limitativo; è, infatti, possibile impiegare filati con composizione diversa, quali ad esempio filati a base di lana o ancora di origine sintetica o artificiale.

ESEMPIO

La vitamina E è stata presa in considerazione in quanto sostanza largamente utilizzata nel settore cosmetico per le sue proprietà antiossidanti, protettive ed idratanti, ma anche per la sua caratteristica di instabilità chimico-fisica.

Verrà, infatti, dimostrato nel seguito della presente descrizione che l'utilizzo di un elemento per l'applicazione di principi attivi ad un filato oggetto della presente descrizione è in grado di proteggere la vitamina E anche quando applicata ad un articolo tessile.

"Vitamina E" è il termine generale utilizzato per identificare i composti di tipo 6-idrossi-cromoni liposolubili che esibiscono attività biologica come ad esempio l'alfa-tocoferolo la cui struttura chimica è rappresentata in figura 5.

In natura esistono otto forme diverse di vitamina E, quali α , β , γ , δ tocoferolo caratterizzate da catene sature composte da tre unità isopreniche e i corrispondenti α , β , γ , δ tocotrienoli insaturi. I tocotrienoli hanno doppi legami in posizione 3, 7, 11 rispetto alle posizioni isopreniche [1].

Poiché la vitamina E è un antiossidante naturale che

funge da catena di rottura per i gruppi perossidici e da scavenger per radicali liberi nei sistemi biologici, essa deve essere in grado di mantenere le sue proprietà chimiche inalterate nel tempo quando applicata ad un substrato tessile.

La decomposizione ossidativa può essere rapida ed è accelerata da fattori esterni quali luce, calore, pH alcalini, presenza di metalli e presenza di radicali liberi; mentre in assenza di ossigeno, i tocoferoli e tocotrienoli sono stabili al calore e agli alcali.

Utilizzando un elemento per l'applicazione di principi attivi ad un filato a base di solidi amorfi secondo la presente descrizione si è potuto verificare che la vitamina E applicata su un filato successivamente tessuto per realizzare un articolo tessile è protetta dall'ossigeno atmosferico e non sono alterate le sue proprietà chimiche, in particolare di antiossidante.

Facendo specifico riferimento alle proprietà antiossidanti sopra descritte, la vitamina E è in grado di "terminare" reazioni perossidiche (Eq. 2), ossidiche (Eq. 3), lipidiche e radicaliche, nonché di interagire con altri radicali liberi antiossidanti (Eq. 4).

Lo schema sotto riportato rappresenta il meccanismo di azione in cui i radicali liberi sono prontamente sottoposti a reazioni di terminazione da parte della vitamina E (rappresentata come E•).



Le reazioni di "terminazione" effettivamente bloccano

la catena dei radicali liberi con un meccanismo autocatalitico finché l'antiossidante, nel presente caso la Vitamina E, rimane attivo.

A titolo di esempio si riporta in figura 6 la risonanza di stabilizzazione dell' α -tocoferolo [4], che mostra come tale molecola sia in grado di terminare reazioni perossidiche secondo l'Eq. 2 sopra riportata.

È stata inoltre verificata la stabilità della vitamina E occlusa in un solido amorfo; la tecnica analitica scelta è la cromatografia ad alta pressione accoppiata ad un rivelatore UV.

Gli spettri di assorbimento UV dei derivati del tocoferolo [4] (illustrati in figura 7) mostrano un massimo di assorbimento tra i 280 e 300 nm ed un minimo tra 250 e 260 nm; i suoi composti esterificati in posizione C6 (α -tocoferolo acetato) hanno un assorbimento invece massimo tra 284 e 286 nm [2, 3], come illustrato in figura 8.

REALIZZAZIONE DEL COSMETOTESSILE CARICATO CON VITAMINA E.

Per la realizzazione del cosmotessile sono state seguite le linee guida dettate dalla norma tecnica PD CEN/TR 15917:2009 la quale prende in esame tutti i prodotti tessili in commercio i quali fungono da supporto per una preparazione cosmetica.

La Commissione Europea, che ha dettato la norma tecnica, tratta l'articolo finale cosmotessile come un prodotto cosmetico; questo deve cioè rispettare la normativa vigente dettata dal settore di appartenenza ed in particolar modo facendo riferimento all'articolo 2 della Direttiva Europea sui Cosmetici 76/768/EEC, la quale obbliga il prodotto finito a non causare danni alla salute umana.

È quindi importante che il principio attivo cosmetico applicato al substrato tessile resista ai normali trattamenti applicati ad un prodotto tessile senza che il principio attivo venga danneggiato, alterando la propria struttura chimica e di conseguenza la sua funzione cosmetica.

Sono quindi state prese in considerazione sia prove tecniche dettate dalle normative UNI EN ISO del settore tessile, sia quelle del settore cosmetico quali ad esempio:

- EN ISO 3175-1, Textiles - Dry-cleaning and finishing - Part 1: Method for assessing the cleanability of textiles and garments (ISO 3175-1:1998);

- EN ISO 3758, Textiles - Care labelling code using symbols (ISO 3758:2005);

- EN ISO 6330, Textiles - Domestic washing and drying procedures for textile testing (ISO 6330:2000); e

- EN ISO 22716, Cosmetics - Good Manufacturing Practices (GMP) - Guidelines on Good Manufacturing Practices (ISO 22716:2007).

Le fasi di preparazione dell'articolo cosmetotessile caricato con vitamina E sono essenzialmente:

- a) realizzazione di un elemento per l'applicazione di vitamina E ad un filato di cotone;

- b) preparazione della rocca di filato di cotone;

- c) caricamento della vitamina E sul filato di cotone;

- d) realizzazione dell'articolo tessile a partire dal filato di cotone caricato con vitamina E (cosmetotessile caricato con vitamina E); e

- e) analisi qualitativa del cosmetotessile.

a) Realizzazione di un elemento per l'applicazione

di vitamina E ad un filato di cotone.

L'elemento per l'applicazione di vitamina E ad un filato è stato preparato con sostanze di grado cosmetico riportate in tabella 1.

Tabella 1

NOMENCLATURA INCI	PERCENTUALE
Paraffina (50-58°C)	47,1
Cera Microcristallina (72-78°C)	40,0
Alcol cetearilico	0,60
Laureth-3	0,30
Ceteareth-20	0,10
Fenossietanolo	0,50
Propilenglicole	0,25
Metilparaben	0,40
Etilparaben	0,40
Propilparaben	0,15
Butilparaben	0,10
Benzofenone-3	0,10
DL-alfa-tocoferil acetato	10,0

I prodotti chimici elencati in tabella 1 sono stati miscelati a caldo a 60°C, posti in un apposito stampo e lasciati raffreddare per 24 ore. Il prodotto risultante è un elemento per l'applicazione di un principio attivo ad un filato a base di una miscela di solidi amorfi (paraffina, cera microcristallina ed alcol cetearilico) atti a contenere l'attivo DL-alfa-tocoferil acetato avente una conformazione del tipo illustrata in figura 1A e B.

L'elemento per l'applicazione di vitamina E ad un filato così realizzato presenta un intervallo di fusione compreso tra 44 e 55 °C

b) Preparazione della rocca di filato di cotone.

Il filato di cotone è stato preparato prelavando energicamente una rocca in autoclave per eliminare ogni tipo di impurezza presente.

Le condizioni di lavaggio impiegate sono:

- RB (rapporto fibra/bagno): 1:10
- Soluzione di lavaggio:

acqua deionizzata	99,00%
Lauriletersolfato	0,10%
Poliacrilato di sodio MW4500:	0,10%
Carbonato di potassio:	0,40%
Acqua ossigenata 120V:	0,40%
- Tempo: 60 min
- Temperatura: 100°C
- Pressione: 3,5 bar

Il risciacquo (3 cicli) è stato condotto impiegando acqua demineralizzata, per un tempo di circa 15 min, ad una temperatura pari a circa 15°C, ed una pressione di circa 3,5 bar.

Al termine del lavaggio le rocche sono state centrifugate e asciugate con umidità residua del 7%.

c) Caricamento della vitamina E sul filato di cotone.

Il caricamento del filato con il solido amorfo comprendente vitamina E è stato effettuato durante l'operazione tessile di roccatura; essa consiste nello svolgimento del filato da una spola di filatura ad un tubetto. Lo scopo di questa operazione è la deposizione del solido amorfo tramite l'attrito del filo sull'elemento per l'applicazione di vitamina E ad un filato realizzato al passo precedente.

Il filato, tramite passaggio attraverso uno o più guidafile che ne controllano la tensione, viene introdotto in un dispositivo paraffinatore.

All'interno del dispositivo paraffinatore il filato passa strisciando su almeno un elemento per l'applicazione di vitamina E ad un filato (realizzato

come descritto in precedenza), impregnandosi del solido amorfo comprendente la vitamina E.

L'attrito con l'elemento per l'applicazione di vitamina E ad un filato è stato controllato tramite una forza nota posta sull'elemento per l'applicazione di vitamina E ad un filato al fine di ottenere circa l'1% di solido amorfo depositato sul filato a termine del processo.

d) Realizzazione dell'articolo tessile a partire dal filato di cotone caricato con vitamina E (cosmetotessile caricato con vitamina E).

Il tessuto prototipo è stato realizzato tramite tecnologia a maglia circolare ampiamente nota nel settore; si parla di maglia circolare, in quanto gli aghi sono disposti su una circonferenza, essi si muovono individualmente e catturano il filo automaticamente.

Prima di arrivare agli aghi, il filato caricato con vitamina E passa attraverso regolatori di tensione posti su una incastellatura chiamata cantra.

Il tessuto a maglia si avvolge su un particolare rullo che mantiene in tensione il tessuto stesso (sistema di titaggio del tessuto), si ottiene così un tessuto che sarà successivo oggetto della creazione di un articolo commerciale finito.

e) Analisi qualitativa del cosmetotessile.

In primo luogo è stata messa a punto la metodica di analisi per la determinazione della vitamina E.

Il cosmetotessile è stato, quindi, analizzato per verificare i) la presenza di vitamina E (nel presente caso sotto forma di DL- α -tocoferil acetato) e dei solidi amorfi

caricati sul cosmetotessile, ii) la stabilità dei solidi amorfi e della vitamina E caricati sul substrato tessile, ed infine iii) la capacità di rilascio della Vitamina E da parte del cosmetotessile.

L'analisi per la determinazione della vitamina E è stata effettuata tramite analisi FTIR modello ALPHA-E Zn-Se e analisi in cromatografia liquida con strumentazione FLEXAR UHPLC FX15.

DL- α -tocoferilacetato (Cas No. 7695-91-2) è stato acquistato da BASF ed utilizzato come ricevuto.

L'analisi FTIR di DL- α -tocoferilacetato (il cui spettro è riportato in figura 9) conferma la presenza dell'estere acetico a 1758 cm^{-1} , punto che verrà di seguito preso in considerazione per valutare la deacetilazione dell'ossidrile in posizione 6.

Il DL- α -tocoferilacetato è stato ulteriormente caratterizzato tramite analisi in HPLC con strumentazione Flexar UHPLC FX 15, colonna Brownelee Analytical AQ C18 1,9 μ , 100 X 2,1 mm, forno Flexar LC Column impostato a 45°C e rilevatore Flexar a Diodi UV visibile nel campo di lunghezza d'onda 250 - 300 nm.

E' stata preparata una soluzione di 100 $\mu\text{g/ml}$ di DL- α -tocoferilacetato in CH_3CN (100%), l'analisi è stata condotta utilizzando come fase mobile CH_3CN eluito isocraticamente a 0,3 ml/min.

Il cromatogramma e lo spettro UV del DL- α -tocoferilacetato sono riportati, rispettivamente, nelle figure 10 e 11. Lo spettro UV del DL- α -tocoferil è riportato in figura 12. In figura 13 è riportato un confronto tra gli spettri UV del DL- α -tocoferilacetato e del DL- α -tocoferil.

Il DL- α -tocoferilacetato denota un'acetilazione non

completa con un'eluizione a tempi inferiori del composto non acetilato, ovvero del DL- α -tocoferil.

i) L'analisi della presenza dei solidi amorfi e vitamina E sul cosmetotessile è stata effettuata tramite il calcolo percentuale dei solidi amorfi estratti dal cosmetotessile rispetto al consumo dell'elemento per l'applicazione di Vitamina E a base di solidi amorfi utilizzato in fase di paraffinatura. La messa a punto dei parametri di processo per l'applicazione del principio attivo sul filato di cotone, quali la velocità di scorrimento del filato, e la pressione applicata sull'elemento per l'applicazione di Vitamina E al filato, ha portato a rilevare una quantità di solidi amorfi totali pari a 10 mg per 1000 mg di cosmetotessile. I singoli componenti, nelle relative quantità, sono riportati in tabella 2.

Tabella 2

Componente	Quantità in peso (μ g)
Paraffina (50-58°C)	4710
Cera Microcristallina (72-78°C)	4000
Alcool Cetearilico	60
Laureth-3	30
Ceteareth-20	10
Fenossietanolo	50
Propilenglicole	25
Metilparaben	40
Etilparaben	40
Propilparaben	15
Butilparaben	10
Benzofenone-3	10
DL-alfa-tocoferilacetato	1000

ii) La stabilità dei solidi amorfi e della vitamina E caricati sul cosmetotessile è stata valutata applicando alcune delle principali norme utilizzate nel settore tessile, come specificamente descritto nel seguito.

Il cosmetotessile è stato trattato con 5 lavaggi domestici nel rispetto della norma tecnica UNI EN ISO 6330:2002, applicando la metodologia "Lavaggio a mano simulato" con agitazione ridotta in fase di riscaldamento, nota K.

Successivamente il cosmetotessile prelevato ed asciugato ad aria dal test precedente è stato trattato come da norma UNI EN ISO 105-B02 1994; specificamente, il tessuto è stato irraggiato con luce artificiale con lampada ad arco allo xeno con una temperatura di colore compresa tra i 5.500 e i 6.550 °K, il tutto posto in una camera di esposizione ben ventilata.

Con le prove sopra descritte si è voluto sottoporre il campione di tessuto in esame ai test normalmente utilizzati nel settore "tessile abbigliamento" che verificano la resistenza del medesimo ai lavaggi domestici ed all'esposizione della luce solare.

La verifica della stabilità del principio attivo contenuto nel cosmetotessile è stato verificato come segue.

Il cosmetotessile è sottoposto ad estrazione in etere di petrolio, le frazioni raccolte, portate a secco e riprese in acetonitrile per analisi in HPLC.

Il cromatogramma e lo spettro UV delle frazioni analizzate riportati in figura 14 confermano la permanenza e la stabilità della vitamina E sul cosmetotessile anche dopo i trattamenti all'usura; in figura 14 è possibile notare i tempi di ritenzione dell'estratto dal tessuto a 2,99 min, confrontati con quelli del DL-alfa-tocoferilacetato puro eluito a 2,91 min. Gli spettri nel visibile sovrapposti confermano la struttura chimica inalterata.

Nel cromatogramma non sono presenti picchi che possano ricondurre ad una decomposizione del DL-alfa-tocoferilacetato.

iii) Per la valutazione della capacità di rilascio della vitamina E da parte del cosmetotessile a seguito del procedimento di usura sopra descritto è stata presa come riferimento la norma tecnica "Solidità del colore al sudore", norma UNI EN ISO 105-E04.

La scelta è ricaduta sulla seguente norma, in quanto si vuole valutare come un provino cosmetotessile imbevuto di sudore artificiale ed applicato tramite schiacciamento ad un altro provino tessile con una pressione applicata nota a 37°C possa essere in grado di rilasciare la sostanza attiva cosmetica ad un altro tessuto, nel presente caso è come se verificassimo il rilascio della vitamina E sul derma dell'utilizzatore finale che indosserà l'articolo cosmetotessile.

Per l'esecuzione del seguente test sono state preparate due soluzioni, una di sudore acido ed una di sudore alcalino, come richiesto da norma tecnica, aventi le composizioni riportate, rispettivamente, in tabella 3 e tabella 4.

Tabella 3.

Componente	Quantità/valore
monocloridrato di L-istidina monoidrato	0.5 g
cloruro di sodio	5 g
fosfato monosodico monoidrato	5 g
acqua deionizzata	1 L
pH soluzione	5,5

Tabella 4.

Componente	Quantità/valore
------------	-----------------

Componente	Quantità/valore
monocloridrato di L-istidina monoidrato	0.5 g
cloruro di sodio	5 g
fosfato bisodico dodecaidrato	5 g
acqua deionizzata	1 L
pH soluzione	8

I prodotti sono stati acquistati da Sigma-Aldrich ed utilizzati come ricevuti.

Nella seguente parte descrittiva il test verrà menzionato solo in relazione al contatto con sudore acido.

Il provino di cosmetotessile è stato ricavato tagliando una parte di tessuto trattato con il solido amorfo caricato di vitamina E, nelle dimensioni di 100 X 40 mm.

Il provino neutro è stato ricavato tagliando una parte di tessuto non trattato delle medesime dimensioni; quest'ultimo è stato sottoposto a tre estrazioni in etere di petrolio per eliminare ogni impurezza contenuta.

Il provino di cosmetotessile caricato con vitamina E ed il provino neutro sono stati immersi nella soluzione di sudore acido artificiale per 30 min con un rapporto di 1 a 50 p/p rispetto alla soluzione.

L'eccesso di liquido impregnato è stato eliminato tramite una bacchetta di vetro ed i due tessuti, caricato e non caricato, sono stati posti a contatto applicando una forza di 12,5 kPa in stufa a 37°C per 4 ore.

Il provino non caricato (neutro) è stato quindi estratto 3 volte in etere di petrolio, le frazioni sono state portate a secco e riprese in acetonitrile per analisi in HPLC.

Il cromatogramma e lo spettro UV delle frazioni analizzate riportati in figura 15 testimoniano il passaggio

di vitamina E al provino di tessuto non caricato, senza deterioramento della molecola incapsulata all'interno del solido amorfo. In figura 15 è possibile notare i tempi di ritenzione dell'estratto dal tessuto a 2,99 min, confrontati con quelli del DL-alfa-tocoferilacetato puro eluito a 2,91 min. Gli spettri nel visibile sovrapposti confermano la struttura chimica inalterata.

Nel cromatogramma non sono presenti picchi che possano ricondurre ad una decomposizione del DL-alfa-tocoferilacetato.

Di conseguenza, fermo restando il principio dell'invenzione, i particolari di realizzazione e le forme di attuazione potranno essere variati rispetto a quanto descritto ed illustrato senza per questo uscire dall'ambito dell'invenzione, così come definito dalle rivendicazioni annesse.

Ancora una volta si sottolinea il fatto che l'ambito della presente descrizione non è in alcun modo limitato a principi attivi lipofili di tipo cosmetico, in quanto l'elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato qui descritto dimostra un eccellente grado di compatibilità con altri tipi di principi attivi, quali ad esempio principi attivi idrofili siano essi caratterizzati da proprietà farmacologiche o cosmetiche.

Si sottolinea anche il fatto che l'ambito della presente descrizione non è in alcun modo limitato a filati di cotone, essendo l'elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato utilizzabile per il caricamento di un filato di qualsiasi natura, sia esso di lana, di origine sintetica o artificiale.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] Vitamin Analysis for the health and food sciences, Ronald R. Eitenmiller and W. O. Landen, Jr, 1991, pag. 121.

[2] The United States Pharmacopeial Convention, *U.S. Pharmacopeia National Formulary*, USP23/NF18, Nutritional Supplements, Official Monographs, United States Pharmacopeial Convention, Rockville, MD, 1995, 2142

[3] Wyss, R., Determination of retinoids in plasma by high performance liquid chromatography and automated column switching, *Meth. Enzymol.*, 189, 146, 1990.

[4] Vitamin E, Food Chemistry, Composition, and Analysis Ronald Eitenmiller *University of Georgia Athens, Georgia, U.S.A.* Junsoo Lee *Chungbuk National University Chungbuk, Korea, 1994.*

RIVENDICAZIONI

1. Elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato, detto elemento comprendendo almeno un solido amorfo, detto almeno un solido amorfo avendo forma solida a temperatura ambiente ed una temperatura di fusione compresa nell'intervallo 30 e 100 °C, detto almeno un principio attivo essendo disperso in detto almeno un solido amorfo.

2. Elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato secondo la rivendicazione 1, in cui detto almeno un solido amorfo è selezionato fra: una cera vegetale, una cera di origine petrolchimica, un mono- o (poli-idrossi)alchile lineare o ramificato avente un numero di atomi di carbonio compreso tra 12 e 24, un acido grasso con catena lineare o ramificata, satura, avente un numero di atomi di carbonio compreso tra 12 e 24 e loro miscele.

3. Elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato secondo la rivendicazione 1 o la rivendicazione 2, in cui detta temperatura di fusione è compresa nell'intervallo 44 e 85 °C.

4. Elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto almeno un solido amorfo è insolubile in un ambiente acquoso.

5. Elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato secondo una qualsiasi delle

rivendicazioni precedenti, in cui detto almeno un solido amorfo presenta un Log Pow nel campo 3,5 e 7.

6. Elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto almeno un solido amorfo è apolare.

7. Elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto almeno un solido amorfo è selezionato fra: cera di riso, cera candelilla, cera carnauba, cera di grano, cera di mandorle, cera di olivo, cera d'api, cera di paraffina, cera microcristallina, cera di polietilene, alcol cetilico, alcol stearilico, alcol cetearilico, alcol laurilico, alcol miristilico, alcol lanolinico, acido stearico, acido arachico, acido behenico, acido lignocericico, acido cerotico, acido montanico, acido melissico, acido laceroico, sorbitan stearato, sorbitan oleato, sorbitan palmitato, gliceril stearato, polietilenglicole stearato, loro derivati e/o miscele.

8. Elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato secondo la rivendicazione 7, in cui quando detto almeno un solido amorfo è selezionato fra: alcol cetilico, alcol stearilico, alcol cetearilico, alcol laurilico, alcol miristilico, alcol lanolinico, acido stearico, acido arachico, acido behenico, acido lignocericico, acido cerotico, acido montanico, acido melissico, acido laceroico, detto alcol e/o detto acido è

etossilato o propossilato ed opzionalmente funzionalizzato con almeno una catena poliglucosidica.

9. Elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, detto elemento comprendendo inoltre almeno uno tra un emulsionante, un antiossidante, un fotostabilizzante, un antimicrobico o un batteriostatico.

10. Elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto almeno un principio attivo è un principio attivo cosmetico e/o un principio attivo farmaceutico.

11. Procedimento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato, detto procedimento comprendendo:

a) provvedere almeno un elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 10;

b) porre a contatto detto filato con almeno una superficie di detto almeno un elemento provocando il caricamento di detto filato con almeno un solido amorfo a seguito dell'erosione di detto almeno un solido amorfo, detto almeno un principio attivo essendo disperso in detto almeno un solido amorfo,

ottenendo un filato caricato con detto almeno un principio attivo.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui

detta fase b) prevede che detto filato scorra su detta almeno una superficie di detto almeno un elemento.

13. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 11 o 12, in cui detta fase b) è condotta con l'ausilio di un dispositivo paraffinatore comprendente detto almeno un elemento per l'applicazione di almeno un principio attivo ad un filato.

14. Filato caricato con almeno un principio attivo ottenuto attuando il procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 11 a 13.

15. Articolo tessile realizzato a partire da un filato caricato con almeno un principio attivo secondo la rivendicazione 14.

FIG. 1A

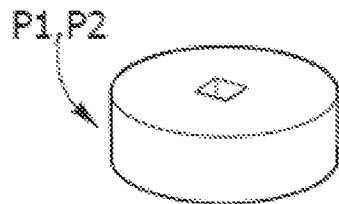


FIG. 1B

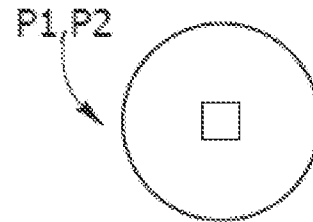


FIG. 2

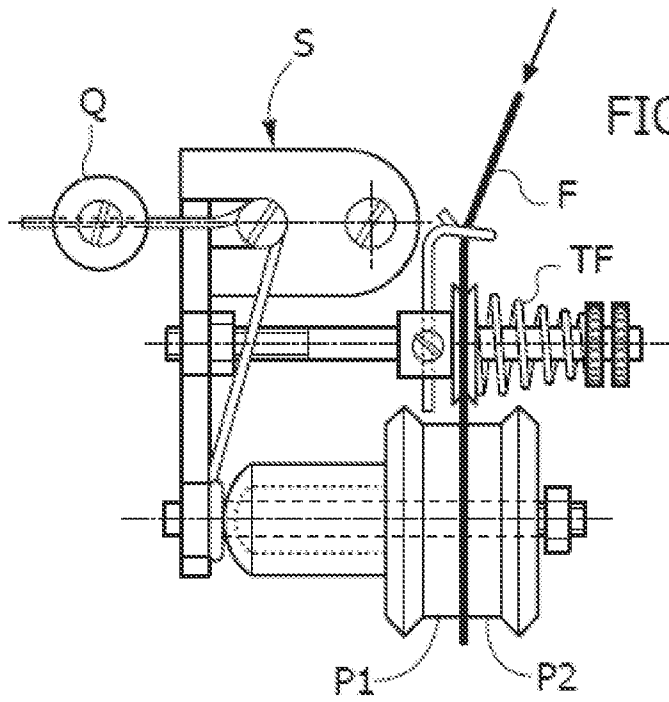
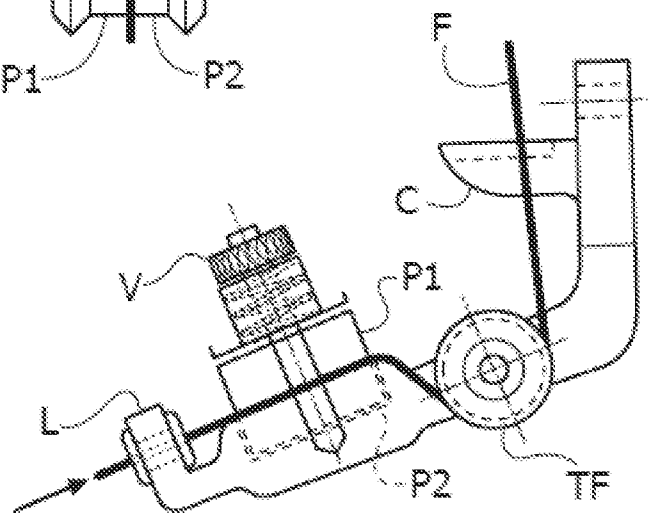


FIG. 3



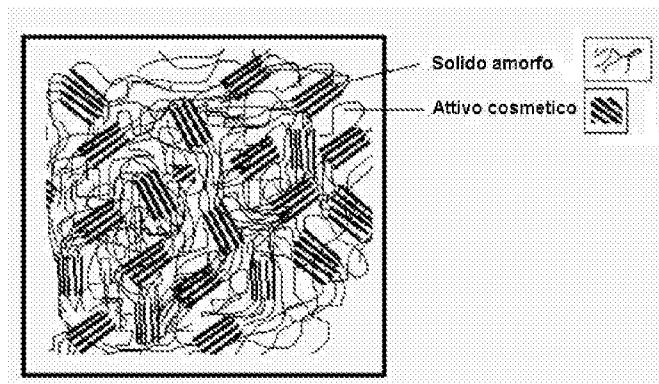


FIG. 4

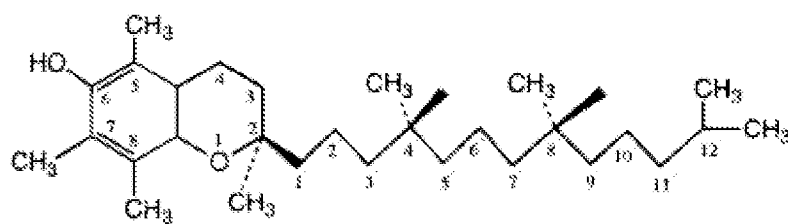


FIG. 5

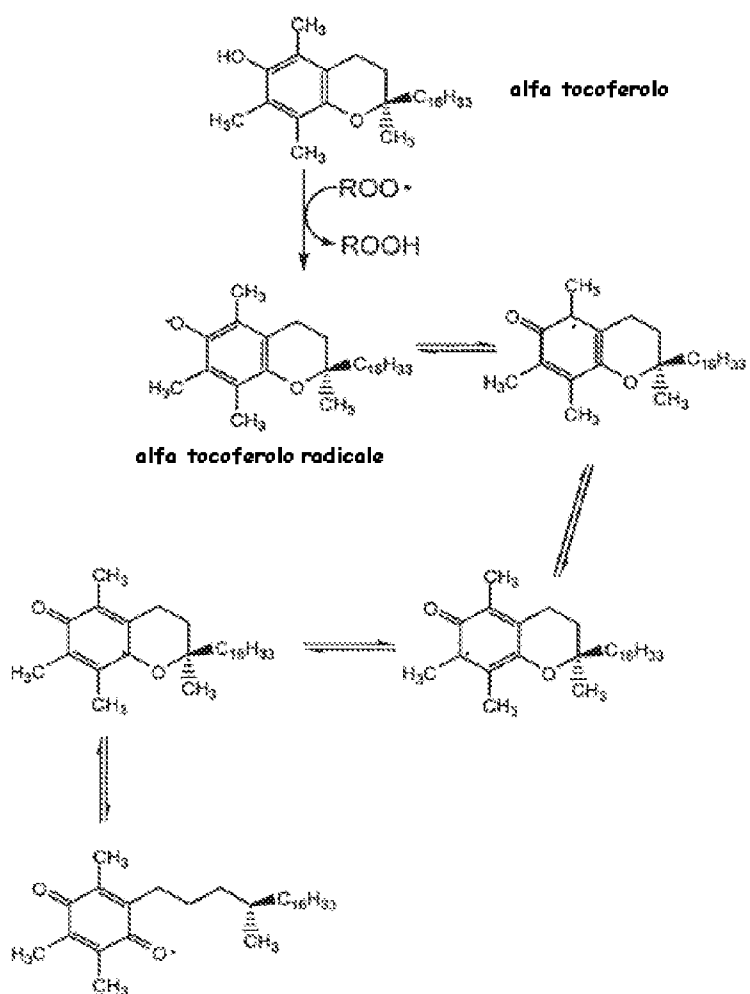


FIG. 6

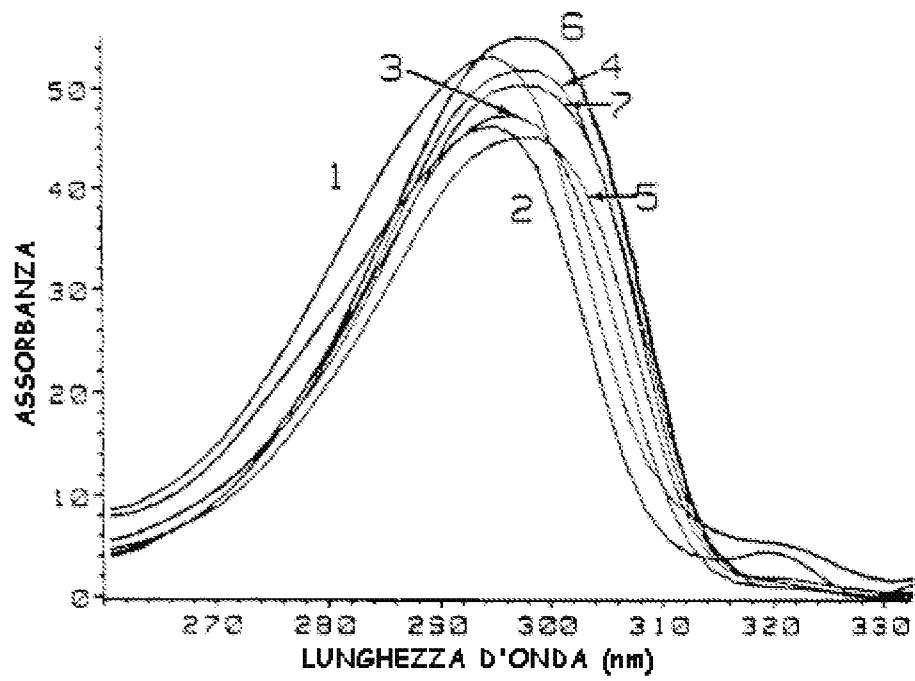


FIG. 7

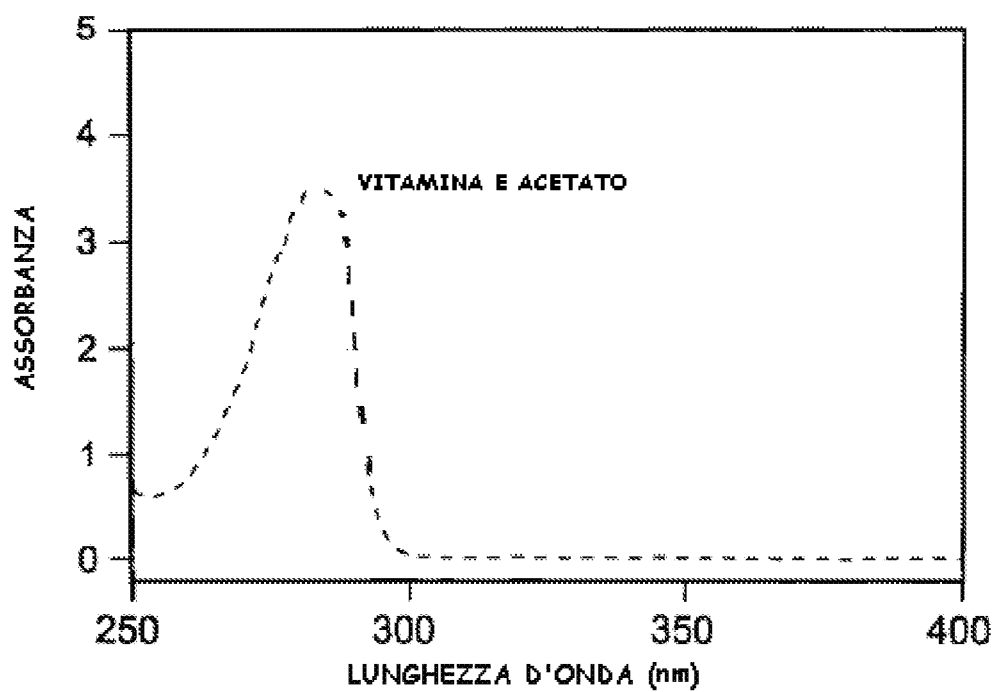


FIG. 8

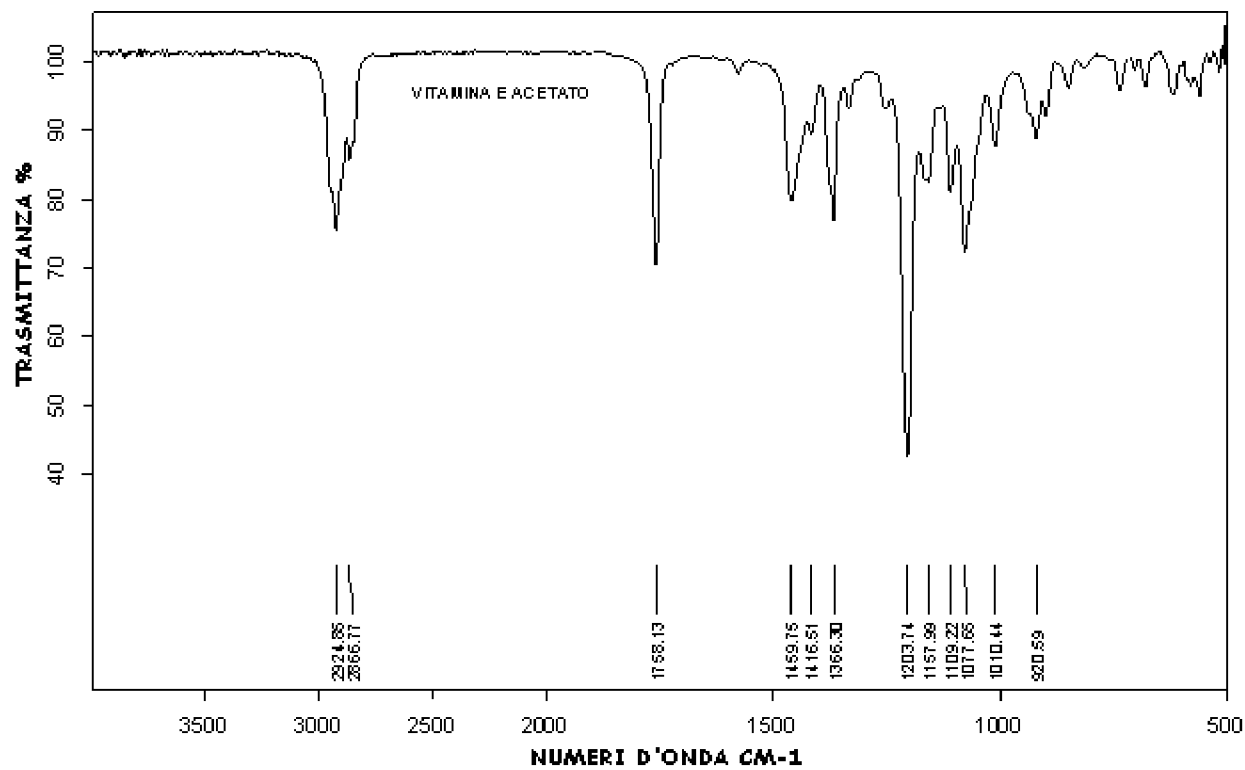


FIG. 9

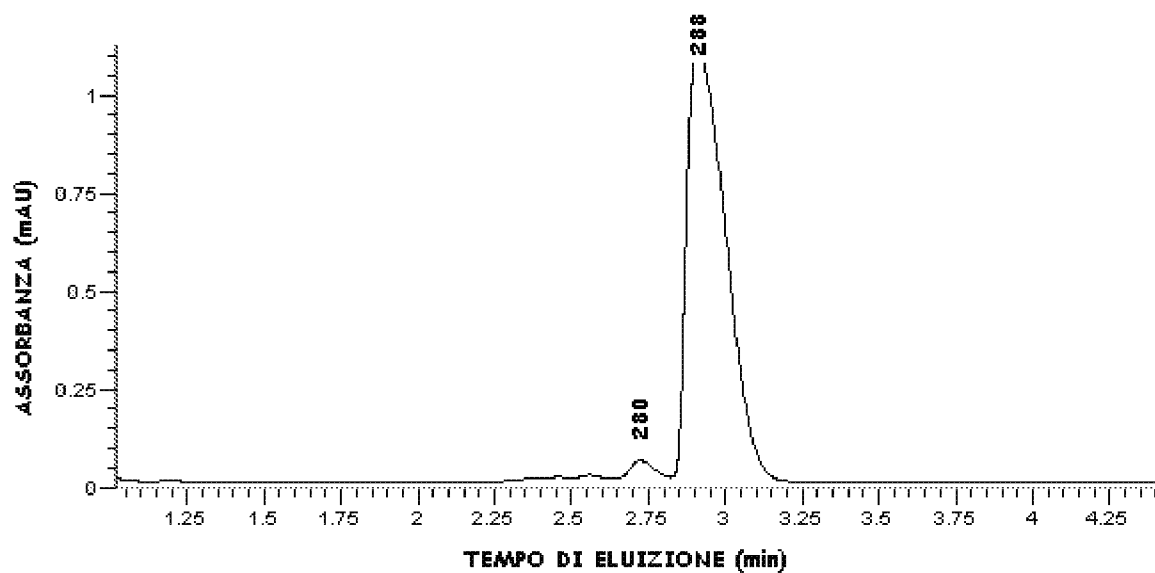


FIG. 10

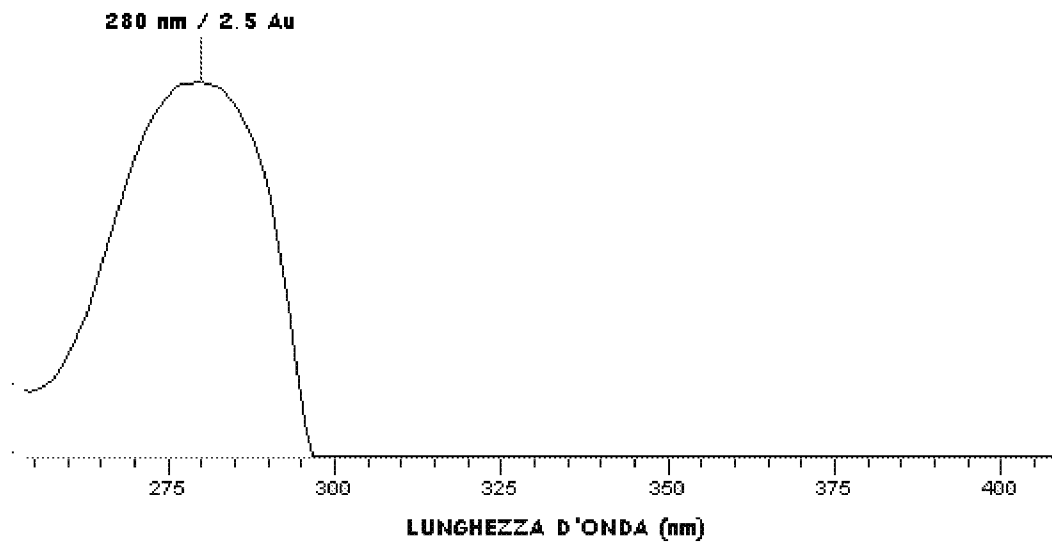


FIG. 11

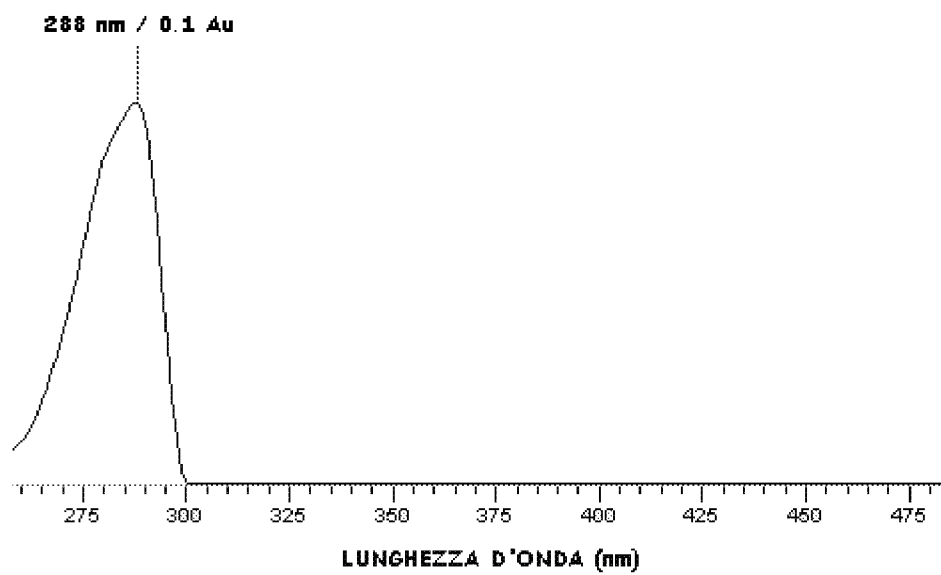


FIG. 12

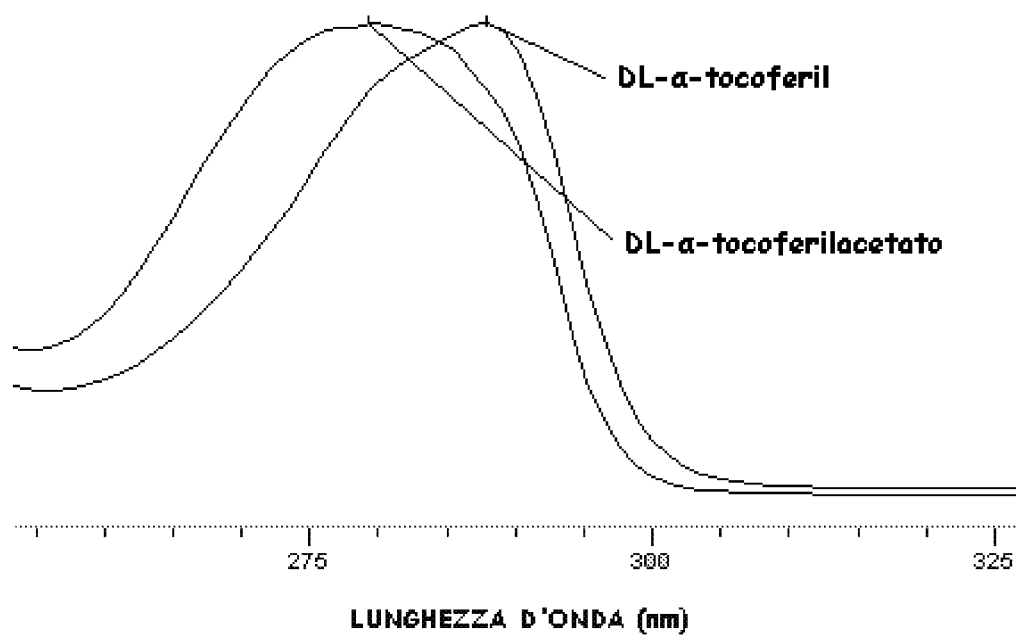


FIG. 13

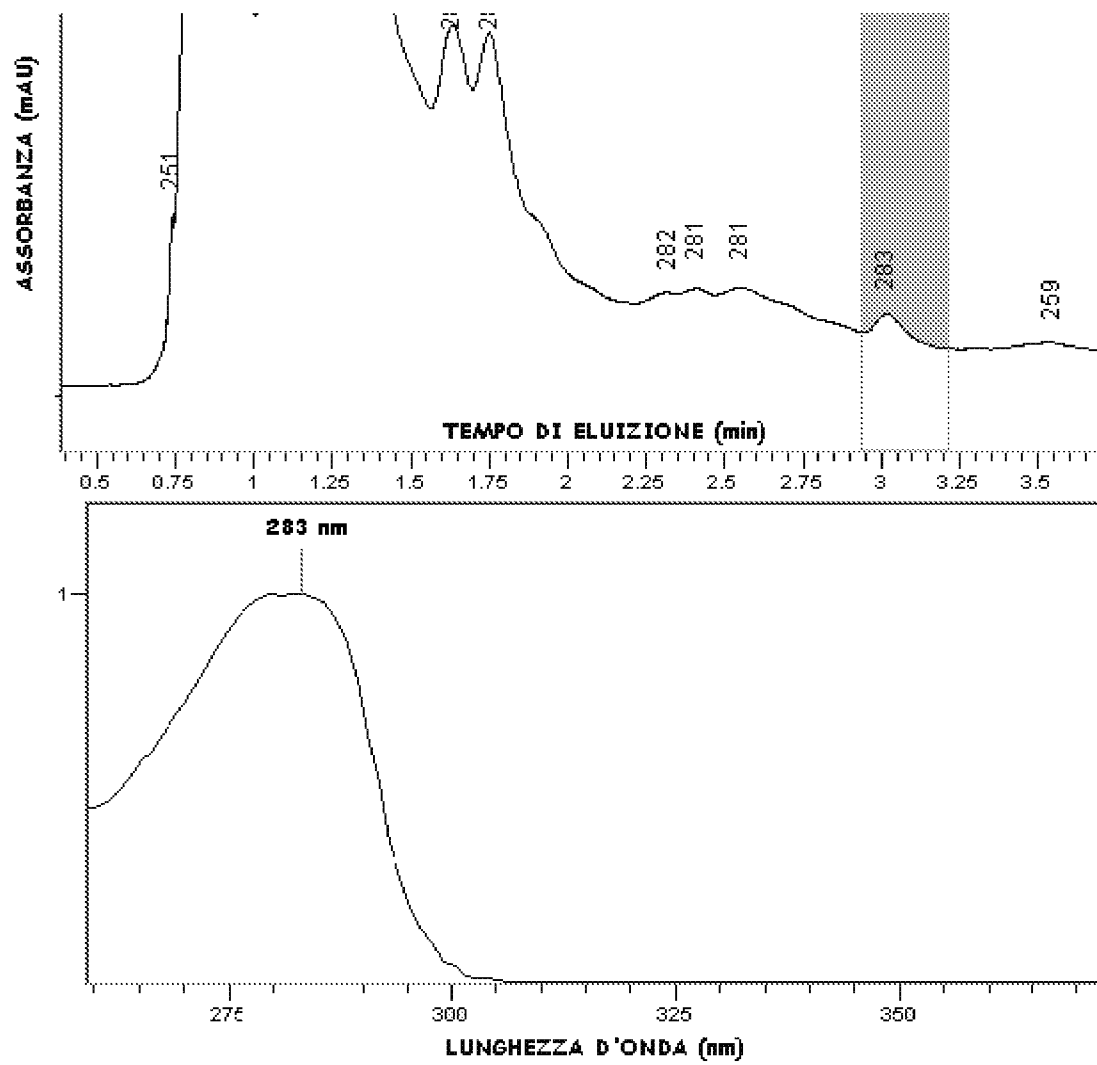


FIG. 14

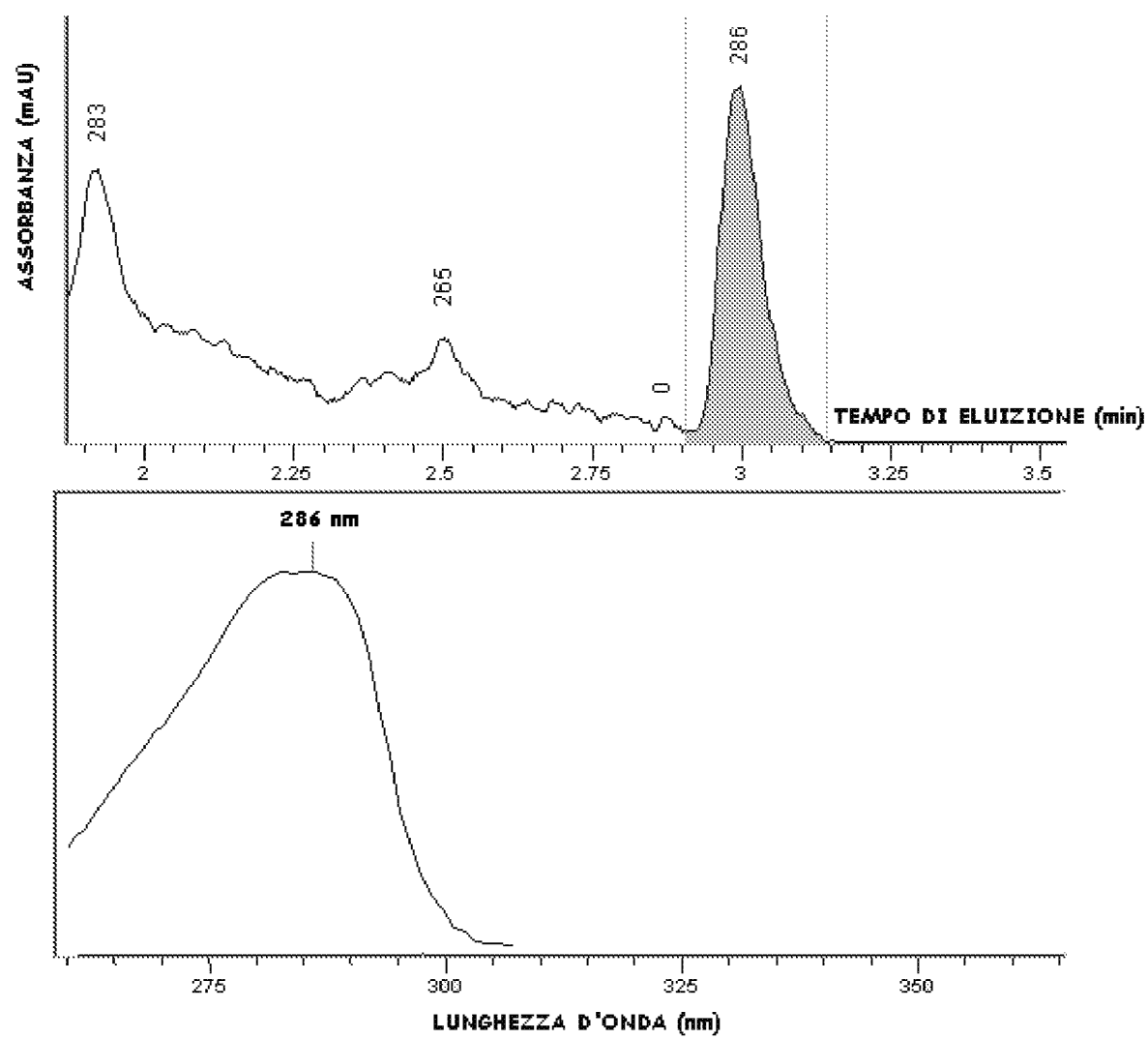


FIG. 15